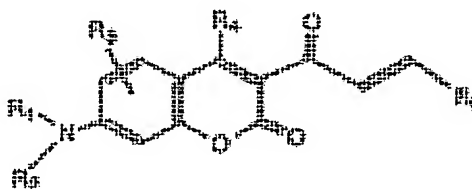


VISIBLE LIGHT PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND ITS USE

Publication number: JP9227547 (A)
Publication date: 1997-09-02
Inventor(s): SUZUKI RIHOKO; OTSUJI ATSUO; URAGAMI TATSUNOBU; TAKUMA HIROSUKE
 +
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEMICALS +
Classification:
 - international: C07D491/052; C07D311/16; C07D311/18; C07D311/56; C07D407/06; C07D491/16;
 C08F2/50; G11B7/26; C07D491/00; C07D311/00; C07D407/00; C08F2/46;
 G11B7/26; (IPC1-7): G11B7/26; C07D311/16; C07D311/18; C07D311/56;
 C07D407/06; C07D491/052; C07D491/16; C08F2/50
 - European:
Application number: JP19960032017 19960220
Priority number(s): JP19960032017 19960220

Abstract of JP 9227547 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a visible light photosensitive resin composition high in sensitivity to a second harmonic such as argon laser or YAG laser as a stable laser light source having high output and excellent in compatibility to resin and shelf stability. **SOLUTION:** This composition comprises a 3-keto-substituted coumarin compound of formula I [R1 and R2 are each H, an alkyl, an alkenyl, an aralkyl, an aryl, etc.; R3 is H, a halogen, an alkyl, etc.; R4 is H, a halogen, OH, etc.; R5 is a group of formula II (A is an aromatic ring), etc.] and a titanocene. The compound of formula I is extremely useful as a photosensitizer and is combined with the titanocene compound to give a photopolymerization initiator composition high in sensitivity to visible light. Both the compounds are excellent in compatibility with a base resin, are soluble in a coating solution of general use and are capable of providing a substrate with a uniform and smooth coated face. A photosetting material obtained from a visible light photosensitive resin composition using a photopolymerization initiator composition containing both the compounds can be exposed by high-speed scanning by the laser. The prepared image has extremely high resolution.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227547

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 7 D 311/16 | | | C 0 7 D 311/16 | |
| 311/18 | | | 311/18 | |
| 311/56 | | | 311/56 | |
| 407/06 | 3 1 1 | | 407/06 | 3 1 1 |
| 491/052 | | | 491/052 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平8-32017

(22) 出願日 平成8年(1996)2月20日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 鈴木 理穂子

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 大辻 淳夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 浦上 達宣

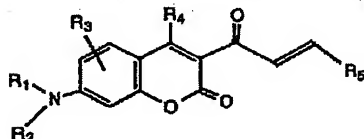
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光感光性樹脂組成物およびその用途

(57) 【要約】

【解決手段】 下記式(1)で表される3-ケト置換クマリン化合物およびチタノセン化合物を含有することを特徴とする可視光感光性樹脂組成物。



(1)

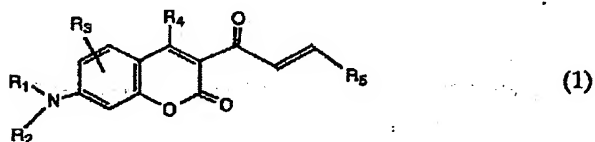
【効果】 可視光領域、特に、アルゴンレーザーおよびYAGレーザーの第二高調波に対し十分な感度を有する組成物であり、可視光レーザー用として優れた感光層を形成する。

【特許請求の範囲】

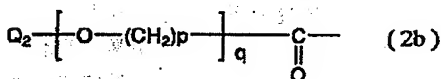
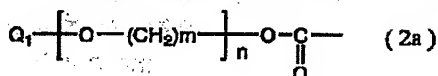
【請求項1】 エチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物および光重合開始剤組成物を含有し、可視光照射により架橋もしくは重合し得る感光性樹脂組成物において、光重合開始剤組成物が、下記一般式(1)

(化1) で表される3-ケト置換クマリン化合物とチタノセン化合物とを含有するものであることを特徴とする可視光感光性樹脂組成物。

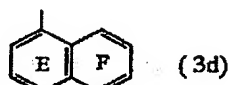
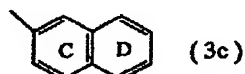
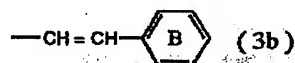
【化1】



〔式中、 R_1 及び R_2 は各々、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルコキシカ



(ここで、 $Q_1 \sim Q_4$ は各々、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基を示し、 n, m, p 及び q は各々、1~5の整数を示す)



(ここで、芳香環A~Fは、置換されていてもよい)を示す]

【請求項2】 一般式(1)で表される3-ケト置換クマリン化合物において、 R_3 が水素原子、 R_4 が水素原子、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、または一般式(2a)~(2c)で表されるいずれかの置換基、 R_5 が一般式(3a)~(3d)で表されるいずれかの置換基(但し、芳香環A~Fは一個以上のアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されている)であることを特徴とする請求項1記載の可視光感光性樹脂組成物。

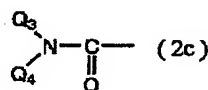
【請求項3】 請求項1または2の可視光感光性樹脂組成物と溶剤とを含有してなる可視光感光性材料用インキ。

【請求項4】 請求項1または2の可視光感光性樹脂組

成物を、基材上に有してなる可視光感光性材料。
【請求項5】 下記一般式(1)(化4)で表される3-ケト置換クマリン化合物。
【化4】

〔式中、 R_1 及び R_2 は各々、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルコキシカルボニルアルキル基を示し、互いに結合するか、骨格内のアミノ基の置換したベンゼン核と結合して環を形成してもよく、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲノアルキル基、水酸基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはスルホン酸基を示し、 R_4 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲノアルキル基、水酸基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基、または下記一般式(2a)~(2c)(化2)で表されるいずれかの置換基を示し、

【化2】

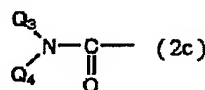
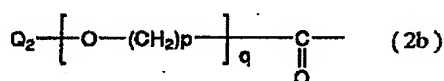
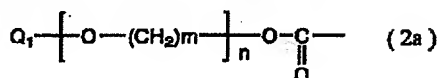


R_5 は下記一般式(3a)~(3d)(化3)で表されるいずれかの置換基

【化3】

アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはスルホン酸基を示し、 R_4 はシアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アル

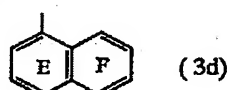
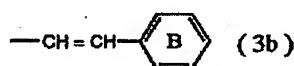
コキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基、または下記一般式(2a)～(2c)(化5)で表される置換基【化5】



(ここで、 $Q_1 \sim Q_4$ は各々、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基を示し、 n, m, p 及び q は各々、1～5の整数を示す)を示

し、 R_5 は下記一般式(3a)～(3d)(化6)で表される置換基

【化6】



(ここで、芳香環A～Fは、置換されていてもよい)を示す]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光領域の光線に対し高い感度を示す可視光感光性樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、光重合開始剤組成物に特徴を有する可視光感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物(モノマー、オリゴマー、ポリマー及びそれらの共重合体)は光重合開始剤の存在により、架橋もしくは重合するという性質を有する。これを利用して、いわゆるフォトポリマーやフォトレジストとして印刷版やプリント基板、IC等を作製するために広く用いられている。近年、光重合反応を用いた情報あるいは画像記録の分野で、従来のフィルム原稿等を用いた紫外線による記録方法に代わり、コンピューターによって電子編集された原稿を、そのまま、高出力レーザーを用いて直接出力し、記録する方法が検討されている。この方法は、レーザーによる直接書き込みにより、記録、画像形成工程が、大幅に簡略化できるという利点をもつ。

【0003】現在、一般的に使用されている高出力で安定なレーザー光源は、可視領域にその出力波長を有するものが多い。具体的には、波長488nmおよび514.5nmに安定な発振線を持つアルゴンレーザー、あるいは第二高調波(SHGと略す)として532nmに輝線を持つYAGレーザー等が汎用されている。そのた

め、それらの波長に対して高感度な光重合開始剤組成物が望まれているが、従来使用されてきた紫外線用の光重合開始剤組成物では、可視領域での感度が低いため使用できなかった。また、ピリリウム塩またはチオピリリウム塩類等の添加で、可視部での感度の向上を図ることは可能ではあるが、その感光層の保存安定性が低く、使用するのが困難であった。

【0004】光重合開始剤組成物は、普通、重合開始剤および感光性化合物(光増感剤)等の2種類以上の化合物から成る。光重合開始剤組成物において、3-ケト置換クマリンを増感剤として用いる例が特開昭52-112681号に記載され、また、特開平5-289335号及び特開平6-43642号において、3-置換クマリン化合物とチタノセン化合物との組み合わせが記載されている。しかし、これらでは、未だ感度が不十分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高出力で安定なレーザー光源であるアルゴンレーザーあるいはYAGレーザー(SHG)等の可視光領域のレーザー光に対して高感度であり、樹脂に対する相溶性、保存安定性に優れた開始剤組成物および感光性樹脂組成物を提供するものである。

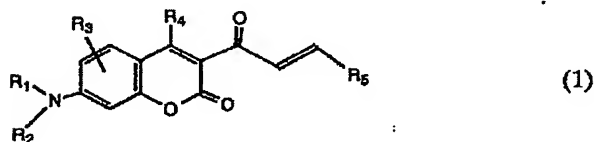
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ある種のクマリン化合物をチタノセン化合物と組み合わせることで、優れた効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

エチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物および光重合開始剤組成物を含有し、可視光照射により架橋もしくは重合し得る感光性樹脂組成物において、光重合開始剤組成物が、下記一般式(1)(化7)で表される3-ケト置換クマリン化合物とチタノセン化合物とを含有するものであることを特徴とする可視光感光性樹脂組成物に関するものである。

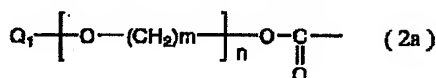
【0007】

【化7】

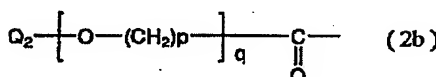


(1)

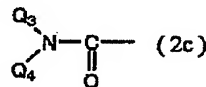
〔式中、 R_1 及び R_2 は各々、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルコキシカルボニルアルキル基を示し、互いに結合するか、骨格内



(2a)



(2b)



(2c)

(ここで、 $Q_1 \sim Q_4$ は各々、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基を示し、 n, m, p 及び q は各々、1~5の整数を示す)

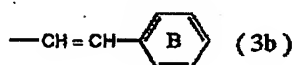
R_5 は下記一般式(3a)~(3d)(化9)で表されるいずれかの置換基

【0009】

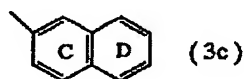
【化9】



(3a)



(3b)



(3c)



(3d)

(ここで、芳香環A~Fは、置換されていてもよい)を示す]

【0010】また、本発明は、一般式(1)で表される3-ケト置換クマリン化合物において、 R_3 が水素原子、 R_4 が水素原子、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、または一般式(2a)~(2c)で表されるいずれかの置換基、 R_5 が一般式(3a)~(3d)で表されるいずれかの置換基(但し、芳香環A~Fは一個以上のアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されている)であることを特徴とする可視光感光性樹脂組成物、またはの可視光感光性樹脂組成物と溶剤とを含有する可視光感光性材料用インキ、またはの可視光感光性樹脂組成物を、基材上に有

の amino 基の置換したベンゼン核と結合して環を形成してもよく、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲノアルキル基、水酸基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはスルホン酸基を示し、 R_4 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲノアルキル基、水酸基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基、または下記一般式(2a)~(2c)(化8)で表されるいずれかの置換基を示し、

【0008】

【化8】

する可視光感光性材料、

一般式(1)において、 R_4 がシアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基、または一般式(2a)~(2c)で表されるいずれかの置換基である新規な3-ケト置換クマリン化合物に関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明の可視光感光性樹脂組成物とは、エチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物(以下、エチレン性化合物と略す)および光重合開始剤組成物(以下、開始剤組成物と略す)を含有し、必要であれば、溶

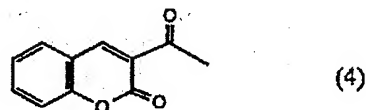
剤やその他の光硬化性樹脂を含有するものである。開始剤組成物とは、エチレン性化合物を光照射によって架橋もしくは重合を開始させることの出来る組成物である。該組成物には、ラジカル重合開始剤及び光増感剤を含有し、さらに活性化剤や開始補助剤と呼ばれる物質を含有していてもよい。

【0012】本発明の可視光感光性樹脂組成物において用いられる光重合開始剤組成物は、光増感剤として有用な3-ケト置換クマリン化合物と、光開始剤として公知のチタノセン化合物とを含有するものである。チタノセン化合物は、可視部に吸収を有してはいるが、それ単独では感度が不十分であり、また、500nm以上の吸収はわずかであるため、514.5nmのアルゴンレーザーや532nmのYAGレーザー（SHG）では、エチレン性化合物の重合や架橋を起こすことはできない。一方、光増感剤として一般的に知られるクマリン化合物のうち、3-ケト置換クマリン化合物は、アルゴンレーザーやYAGレーザー（SHG）に感光し得る400～600nmに吸収を有している。本発明は、これらを組み合わせることにより、可視光領域のレーザー光に対して高感度な開始剤組成物が得られることを見だしたことを基にするものである。本発明で用いる3-ケト置換ク

マリン化合物とは、下記式（4）（化10）で表される部分構造を有する化合物である。

【0013】

【化10】

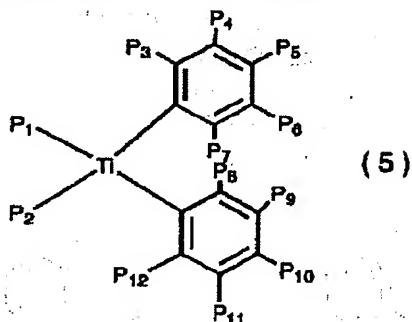


(4)

【0014】該化合物のうち、吸収波長と感度の観点より、5, 6, 7または8位にアルコキシ基を有する化合物に比較して、アミノ置換基を有しているものが好ましい。しかし、開始剤組成物としての感度の観点から、5, 6または8位にアミノ置換基を有しているものは感度が劣る。従って、7位にアミノ置換基を有する3-ケト置換クマリン化合物が最適である。その中でも、さらに高感度なものは、前記一般式（1）で表される化合物である。本発明の高感度な可視光感光性樹脂組成物において、チタノセン化合物とは、下記一般式（5）（化11）で表すことができる。

【0015】

【化11】



(5)

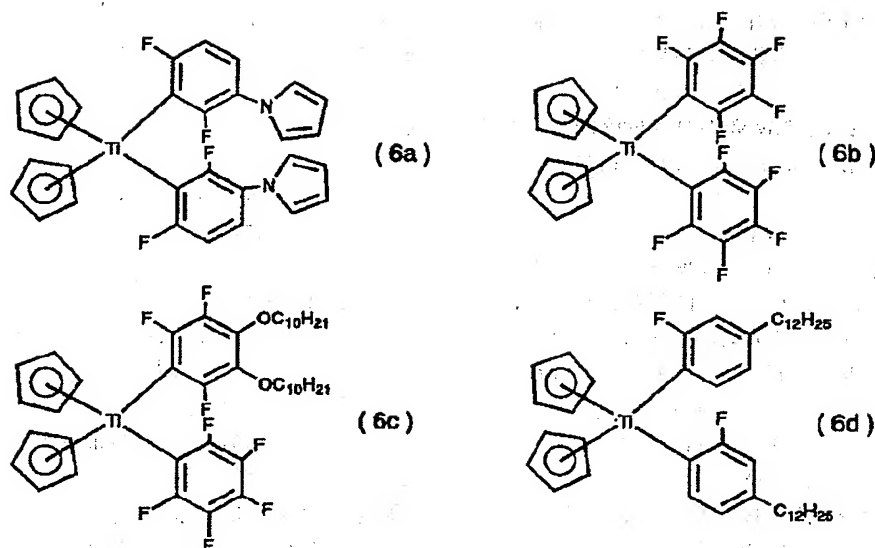
（式中、P₁ およびP₂ は各々未置換または1～2個のメチル基で置換されたシクロペンタジエニル基を示し、P₃ およびP₈ は各々フッ素原子、-CF₃ 基または-CF₂CH₃ 基を示し、P₄～P₇ およびP₉～P₁₂ は各々水素原子、フッ素原子、-CF₃ 基、-CF₂CH₃ 基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18の

アルコキシ基または1-ピローリル基を示す）

好ましい具体例としては、下記式（6a）～（6d）（化12）で表される化合物を挙げることができる。

【0016】

【化12】

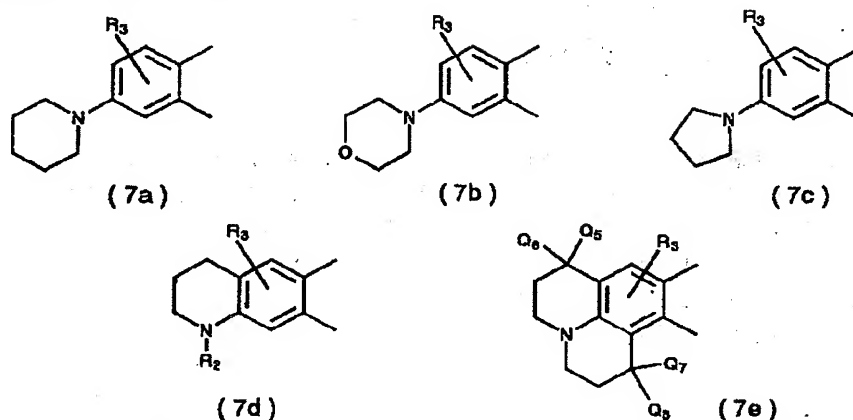


【0017】本発明で用いる一般式(1)で表される3-ケト置換クマリン化合物について説明する。一般式(1)において、 R_1 及び R_2 の例としては、それぞれ独立または同一に、水素原子；炭素数1～6のアルキル基；メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、エトキシエチル、 γ -エトキシプロピル基等のアルコキシアルキル基；アリル、2-ブテニル、2-ペンテニル基等のアルケニル基；ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシアルキル基；ベンジル、フェネチル基等のアラルキル基；フェニル、*p*-メ

チルフェニル、*m*-メチルフェニル、*o*-メチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル基等のアリール基；メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルエチル基等のアルコキシカルボニルアルキル基等が挙げられる。また、 R_1 と R_2 は互いに結合して、また、骨格内のアミノ基の置換したベンゼン核と共に、下記一般式(7a)～(7e)(化13)の様な環を形成してもよい。

【0018】

【化13】



(式中、 R_2 および R_3 は、一般式(1)の場合と同じ意味を示し、 $Q_5 \sim Q_8$ は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0019】 R_1 及び R_2 は、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、または一般式(7a)～(7e)で表される置換基であり、より好ましくは、アルキル基または一般式(7a)～(7e)で表される置換基であり、さらに好ましくは、メチル基またはエチル基である。一般式(1)において、 R

の例としては、水素原子；ハロゲン原子；炭素数1～10のアルキル基；メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、エトキシエチル、 γ -エトキシプロピル基等のアルコキシアルキル基；ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシアルキル基；クロロメチル、ジクロロメチル、フルオロメチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ノナフルオロブチル基等のハロゲンアルキル基；水酸基；炭素数1～10のアルコキシ基；メトキシメトキシ、メトキ

シエトキシ、エトキシメトキシ、エトキシエトキシ、 n -プロボキシエトキシ等のアルコキシアルコキシ基；スルホン酸基等が挙げられる。

【0020】一般式(1)において、 R_4 の例としては、水素原子；ハロゲン原子；炭素数1～10のアルキル基；メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、エトキシエチル、 γ -エトキシプロピル基等のアルコキシアルキル基；ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシアルキル基；クロロメチル、ジクロロメチル、フルオロメチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ノナフルオロブチル基等のハロゲノアルキル基；水酸基；炭素数1～10のアルコキシ基；炭素数4～8のシクロアルコキシ基；シアノ基；カルボキシル基；炭素数2～11のアルコキシカルボニル基、炭素数5～9のシクロアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、 p -メチルフェノキシカルボニル基、 m -メチルフェノキシカルボニル基、 o -メチルフェノキシカルボニル基、2,4-ジメチルフェノキシカルボニル基、2,6-ジメチルフェノキシカルボニル基、2,4,6-トリメチルフェノキシカルボニル基、4-フェニルフェノキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；プロペノキシカルボニル基、2-ブテノキシカルボニル基等のアルケニロキシカルボニル基；

【0021】ベンジルオキシカルボニル、メチルベンジルオキシカルボニル、フェネチルオキシカルボニル基等のアラキルオキシカルボニル基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メトキシカルボニル、 n -プロボキシカルボニル、メトキシカルボニル、 iso -プロボキシカルボニル、メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基；メチルカルボニル、メトキシカルボニル、エチルカルボニル、メトキシカルボニル基等のアルキルカルボニルアルコキシカルボニル基；ヒドロキシメトキシカルボニル、ヒドロキシエトキシカルボニル、2-ヒドロキシプロボキシカルボニル、3-ヒドロキシプロボキシカルボニル基等のヒドロキシアルコキシカルボニル基；ヒドロキシエトキシエトキシカルボニル、ヒドロキシプロボキシプロボキシカルボニル、ヒドロキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基等のヒドロキシポリエーテルカルボニル基；メトキシメトキシカルボニル、メトキシエトキシカルボニル、エトキシメトキシカルボニル、エトキシエトキシカルボニル、 γ -エトキシプロボキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシカルボニル、エトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル等のポリエーテルカルボニル基等の一般式(2a)で表される基；

【0022】ヒドロキシメチルカルボニル、ヒドロキシエチルカルボニル、ヒドロキシプロピルカルボニル等のヒドロキシアルキルカルボニル基；ヒドロキシメトキシメチルカルボニル、ヒドロキシエトキシプロピルカルボ

ニル、ヒドロキシブトキシベンチルカルボニル等のヒドロキシアルコキシアルキルカルボニル基；ヒドロキシメトキシエトキシエチルカルボニル、ヒドロキシエトキシエトキシエチルカルボニル等のヒドロキシポリエーテルアルキルカルボニル基；メトキシエチルカルボニル、エトキシメチルカルボニル、プロボキシメチルカルボニル等のアルコキシアルキルカルボニル基；メトキシエトキシメチルカルボニル、プロボキシエトキシエトキシエチルカルボニル、ブトキシメトキシエトキシエトキシエチルカルボニル等のポリエーテルアルキルカルボニル基等の一般式(2b)で表される基；アミノカルボニル基；炭素数1～6のモノアルキルアミノカルボニル基；炭素数2～12のジアルキルアミノカルボニル基；ヒドロキシエチルアミノカルボニル、2-ヒドロキシプロピルアミノカルボニル、3-ヒドロキシプロピルアミノカルボニル基等のモノ(ヒドロキシアルキル)アミノカルボニル基；ジ(ヒドロキシエチル)アミノカルボニル、ジ(2-ヒドロキシプロピル)アミノカルボニル、ジ(3-ヒドロキシプロピル)アミノカルボニル基等のジ(ヒドロキシアルキル)アミノカルボニル基；

【0023】ヒドロキシエトキシエチルアミノカルボニル、ヒドロキシプロボキシエチルアミノカルボニル、ヒドロキシプロボキシプロピルアミノカルボニル基等のモノ(ヒドロキシアルコキシアルキル)アミノカルボニル基；ジ(ヒドロキシエトキシエチル)アミノカルボニル、ジ(ヒドロキシプロボキシエチル)アミノカルボニル、ジ(ヒドロキシプロボキシプロピル)アミノカルボニル基等のジ(ヒドロキシアルコキシアルキル)アミノカルボニル基；メトキシメチルアミノカルボニル、メトキシエチルアミノカルボニル、エトキシメチルアミノカルボニル、エトキシエチルアミノカルボニル、プロボキシエチルアミノカルボニル基等のモノ(アルコキシアルキル)アミノカルボニル基；ジ(メトキシメチル)アミノカルボニル、ジ(メトキシエチル)アミノカルボニル、ジ(エトキシメチル)アミノカルボニル、ジ(エトキシエチル)アミノカルボニル、ジ(プロボキシエチル)アミノカルボニル基等のジ(アルコキシアルキル)アミノカルボニル基；炭素数4～8のシクロアルキルアミノカルボニル基等の一般式(2c)で表される基、等が挙げられる。

【0024】好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；炭素数1～10のアルキル基；ハロゲノアルキル基；水酸基；炭素数1～10のアルコキシ基；シアノ基；カルボキシル基；炭素数2～11のアルコキシカルボニル基；シクロアルコキシカルボニル基；アリーロキシカルボニル基；アルケニロキシカルボニル基；アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基；アラキルオキシカルボニル基；アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基；アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基；また

は一般式(2a)～(2c)で表される置換基である。より好ましくは水素原子;ハロゲン原子;炭素数1～3のアルキル基;ハロゲンアルキル基;水酸基;炭素数1～3のアルコキシ基;シアノ基;カルボキシル基;炭素数2～11のアルコキシカルボニル基;シクロアルコキシカルボニル基;アリールオキシカルボニル基;アルケニルオキシカルボニル基;アラルキルオキシカルボニル基;アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基;アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基;または一般式(2a)～(2c)で表される置換基である。

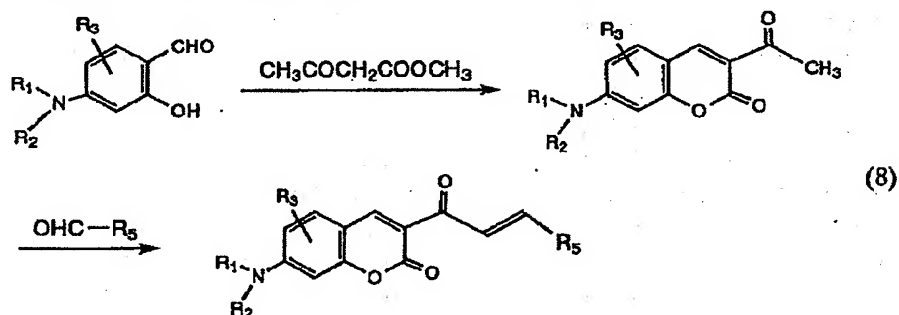
【0025】さらに好ましくは、水素原子;炭素数1～3のアルキル基;ハロゲンアルキル基;シアノ基;カルボキシル基;炭素数2～11のアルコキシカルボニル基;シクロアルコキシカルボニル基;アリールオキシカルボニル基;アルケニルオキシカルボニル基;または一般式(2a)～(2c)で表される置換基である。最も好ましくは、水素原子;シアノ基;カルボキシル基;アルコキシカルボニル基;シクロアルコキシカルボニル基;アリールオキシカルボニル基;アルケニルオキシカルボニル基;または一般式(2a)～(2c)で表される置換基である。

【0026】一般式(1)において、 R_5 は一般式(3a)～(3d)で表され、芳香環A～Fは置換されていてもよい。これらの芳香環は、1個の置換基、あるいは、

同時に2個以上の置換基で置換されていてもよい。置換されていてもよい基としては、各々、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシアルキルアミノ基、シアノ基またはアリールオキシ基であり、好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシアルキルアミノまたはアリールオキシ基であり、さらに好ましくは、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシアルキルアミノまたはアリールオキシ基であり、最も好ましくは、アルコキシ基またはアルキルアミノ基である。芳香環A～Fは、未置換よりも1個以上のアルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシアルキルアミノ基またはアリールオキシ基によって置換されていることが好ましく、アルコキシ基、アルキルアミノ基で置換されていることがより好ましい。なお、一般式(1)において、 R_4 が水素原子でない化合物は新規な化合物である。本発明の3-ケト置換クマリン化合物は、公知の方法(例えば、米国特許第4147552号に開示されている方法)、例えば、下記の反応式(8)(化14)に従って製造することができる。

【0027】

【化14】



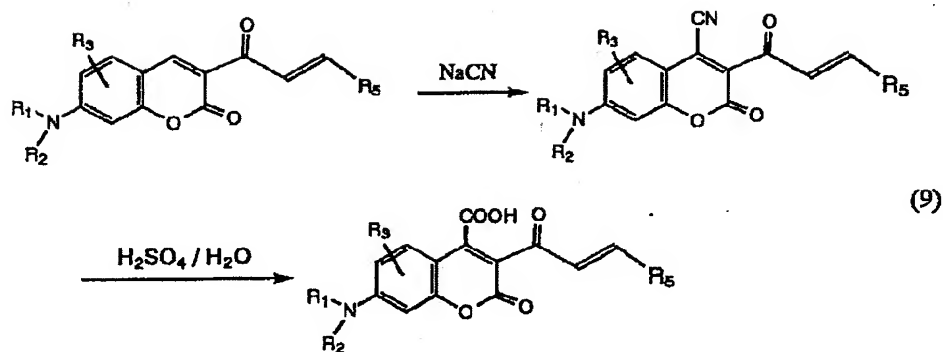
【0028】3-アセチル-7-置換アミノクマリン類とアルデヒド化合物を、例えば、メタノール、エタノール、N,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略する)、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(以下DMIと略する)の様な極性溶媒中で、反応物の10分の1程度の触媒量の弱塩基(例えば、ピペリジン、ピロリジン、ピリジン、アニリンの様なアミン類が好ましい)を加え、その混合物を0～100℃、好ましくは60～80℃で1～12時間反応させることによって3-ケト置換クマリン化合物が得られる。

【0029】本発明の一般式(1)で表される化合物のうち、 R_4 がシアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリール

オキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基、または前記一般式(2a)～(2c)で表される置換基の場合には、下記反応式(9)(化15)で表されるように、例えば、 R_4 が水素原子である3-ケト置換クマリン化合物のシアノ化を行い、その後、異なった置換基に誘導することによって得ることができる。

【0030】

【化15】



(9)

【0031】シアノ化は、「Dyes and Pigments, Vol. 1, p.3~15, (1980)」記載のクマリン化合物のシアノ化方法を参考に、DMF 中でNaCNと反応させた後に、臭素によって酸化する方法で行う。化合物中のシアノ基は、50~98重量%の硫酸を用いて、70~100℃に加熱して加水分解すると、カルボキシル基に変換できる。さらに、カルボキシル基を含む化合物を塩素化剤で一旦酸クロライドにした後に、アルコール類、アミン類、ハロゲン化アルキル類、各種トシレート類、またはフェノール類等を反応させるか、もしくは、カルボキシル基を含む化合物を酸触媒、脱水剤存在下、または無触媒で、加熱する方法により、 R_4 にアルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アラキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基、或いは前記一般式(2a)~(2c)で表される置換基等が導入できる。

【0032】また、シアノ体を等モル程度の水を含んだアルコール類等の混合物に、濃硫酸を滴下し50~100℃に加熱する方法によっても同様な置換基を導入できる。さらに、一般式(1)中の R_4 で表される置換基に、上記以外の置換基を導入するためには、例えば、 R_4 が水素原子である3-ケト置換クマリン化合物について、臭素化等のハロゲン化を行い、その後、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲンアルキル基等に変換する方法を用いる。本発明で用いる一般式(1)で表される3-ケト置換クマリン化合物は、400~700nmの可視光領域の光、特に、400~600nmの光を吸収することにより励起され、光硬化性樹脂や、重合開始剤と相互作用を有する化合物である。ここで言う「相互作用」には、励起された本発明の化合物から光硬化性樹脂または重合開始剤へのエネルギー移動や電子移動が包含される。

【0033】本発明で用いる3-ケト置換クマリン化合物は、重合開始剤であるチタノセン化合物と組み合わせると、相互作用が密におこり、可視光に対する感度が非常に向上する。このことから、本発明の光重合開始剤組成物を含有する可視光感光性樹脂組成物は、極めて有用で

ある。本発明の可視光感光性樹脂組成物において、光硬化性樹脂とは、一般に使用されている光照射により架橋もしくは重合しうる感光性基を有する光硬化性樹脂であれば特に限定されるものではなく、例えば、エチレン性化合物や、特開平3-223759号公報の第2頁右欄第6行~第6頁左下欄第16行目に記載の感光性基として(メタ)アクリロイル基を含むアニオン性光硬化性樹脂、感光性基としてシンナモイル基を含む光硬化性樹脂、感光性基としてアリル基を含む光硬化性樹脂等が挙げられる。

【0034】エチレン性化合物とは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合をもつ化合物であって、モノマー、プレポリマー、2量体、3量体などのオリゴマー、それらの混合物ならびにそれらの共重合体などである。単官能および多官能アクリレート、メタアクリレートが一般的であり、さらに、不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族アルコール化合物または脂肪族ポリオール化合物とのエステル等、特開昭58-15503号公報の第3頁~第4頁に記載の光硬化性樹脂が挙げられる。光硬化性樹脂は、その種類により、反応性、粘度等が異なるので、2種類以上を組合せて使用してもよい。

【0035】本発明の可視光感光性樹脂組成物において、3-ケト置換クマリン化合物の使用量は、その種類や相互作用すべき光硬化性樹脂成分の種類により異なるが、通常、光硬化性樹脂固形成分100重量部当たり、0.1~10重量部、好ましくは0.3~5重量部である。3-ケト置換クマリン化合物の使用量が0.1重量部より少ないと、形成される被膜の感光性が低下する傾向があり、10重量部より多くなると、溶解性の点から、組成物を均一な状態に保つことが困難になる傾向がみられる。また、本発明では、一般式(1)で表される3-ケト置換クマリン化合物と、その他の公知の光増感剤を混合して用いてもよい。その他の公知の光増感剤としては、一般に使用されている光増感剤であれば特に限定されないが、ケトクマリン、クマリン-6及び特開平4-18088号に記載されたクマリン化合物等が挙げられる。

【0036】本発明で用いる重合開始剤であるチタノセ

ン化合物の使用量は、臨界的なものではなく、その種類等に応じて広い範囲で変えることができるが、一般には、前述した光硬化性樹脂固形成分100重量部当たり、0.1~30重量部、好ましくは、0.2~20重量部である。30重量部を越えて多量に用いると、得られる組成物の安定性が低下する傾向がみられる。3-ケト置換クマリン化合物とチタノセン化合物の成分割合は、重量比で約1:1から約1:300の範囲をとることができ、好ましくは、約1:1から約1:30の範囲である。

【0037】次に、本発明の可視光感光性樹脂組成物の用途について説明する。本発明の可視光感光性樹脂組成物は、一般に用いられている公知の感光性材料と同様に取り扱うことができる。例えば、本発明の可視光感光性材料用インキ（感光液）は本発明の可視光感光性樹脂組成物を溶剤に溶解（着色剤に顔料を用いた場合は顔料を微分散）させることにより得られる。また、本発明の可視光感光性材料は、この感光液を基材上に、例えば、ローラー、コーンコーター、スピンコーター等のごとき塗布装置を用いて塗布し、乾燥する方法により得られる。

【0038】使用する溶剤としては、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、プロピオン酸メチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）、ハロゲン化炭化水素（クロロホルム、トリクロロエチレン、ジクロロメタン等）、アルコール（エチルアルコール、ベンジルアルコール等）、その他（ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホンオキシム等）などが挙げられる。また、基材としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属またはそれらを成分とした合金のシート又はこれらの金属で表面を処理したプリント基板、プラスチック、ガラス又はシリコンウェハー、カーボンなどが挙げられる。

【0039】また、本発明の可視光感光性組成物は、通常の電着塗装用感光性材料と同様に取り扱うことができ、電着塗装用の塗料として用いることもできる。その場合、最初に光硬化性樹脂を水分散化物とするか、又は水溶化物とする。光硬化性樹脂の水分散化又は水溶化は、光硬化性樹脂中のカルボキシル基等のアニオン性基が導入されている場合にはアルカリ（中和剤）で中和するか、又はアミノ基等のカチオン性基が導入されている場合には酸（中和剤）で中和することによって行われる。その際に使用されるアルカリ中和剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類；トリ

エチルアミン、ジエチルアミン、モノエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン類；ジメチルアミノエタノール等のアルキルアルカノールアミン類；シクロヘキシルアミン等の脂環族アミン類；カセイソーダ、カセイカリ等のアルカリ金属水酸化物；アンモニアなどが挙げられる。また、酸中和剤としては、例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、酪酸等のモノカルボン酸が挙げられる。これらの中和剤は単独でまたは混合して使用できる。中和剤の使用量は光硬化樹脂中に含まれるイオン性基1当量当り、一般に、0.2~1.0当量、特に0.3~0.8当量の範囲が望ましい。

【0040】水溶化または水分散化した樹脂成分の流動性をさらに向上させるために、必要により、上記光硬化性樹脂に、親水性溶剤、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等を加えることができる。かかる親水性溶剤の使用量は、一般には、樹脂固形成分100重量部当り、300重量部まで、好ましくは100重量部までとすることができる。また、被塗装物への塗着量を多くするため、上記光硬化性樹脂に対し、疎水性溶剤、例えば、トルエン、キシレン等の石油系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類等も加えることができる。これらの疎水性溶剤の配合量は、樹脂固形成分100重量部当り、通常、200重量部まで、好ましくは、100重量部以下とすることができる。

【0041】電着塗料としての可視光感光性組成物の調製は、従来から公知の方法で行うことができる。例えば、前記の中和により水溶化された光硬化性樹脂、一般式（1）で表される光増感剤、重合開始剤、さらに必要に応じて、溶剤、含窒素化合物及びその他の成分をよく混合し、水を加えることにより調製することができる。このようにして調製された組成物は、通常の方法で、更に水で希釈し、例えば、pHが4~9の範囲内、浴濃度（固形分濃度）3~25重量%、好ましくは5~15重量%の範囲内の電着塗料（または電着浴）とすることができる。

【0042】上記のごとくして調製された電着塗料は、次のようにして被塗物である導体表面に塗装することができる。即ち、まず、浴のpH及び浴濃度を上記の範囲に調整し、浴温度を15~40℃、好適には15~30℃に管理する。次いで、このように管理された電着塗装浴に、塗装されるべき導体を電着塗料がアニオン型の場合には陽極として、また、カチオン型の場合には陰極として、浸漬、5~200Vの直流電流を通電する。通電

時間は30秒～5分が適当であり、得られる膜厚は乾燥膜厚で、一般に0.5～50 μ m、好適には、1～15 μ mである。電着塗装後、電着浴から被塗物を引き上げ水洗いした後、電着塗膜中に含まれる水分などを熱風等で乾燥、除去する。導体としては、金属、カーボン、酸化錫等の導電性材料またはこれらを積層、メッキ等によりプラスチック、ガラス表面に固着させた者が使用できる。

【0043】上記のようにして得られる基材上に形成された可視光感光材料、及び、電着塗装によって得られる可視光感光性電着塗膜は、画像に応じて、可視光で露光し、硬化させ、非露光部を現像処理によって除去することにより、画像を形成することができる。露光のための光源としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源のうち、紫外線を紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線や、可視領域に発振線をもつ各種レーザー等が使用できる。高出力で安定なレーザー光源として、アルゴンレーザー、あるいはYAGレーザー（SHG）が好ましい。

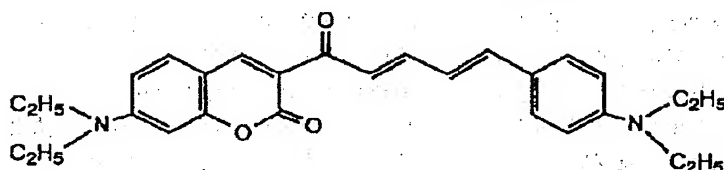
【0044】現像処理は、非露光部膜がアニオン性の場合にはアルカリ水溶液を用いて、また、カチオン性の場合にはpH5以下の酸水溶液を用いて洗い流すことにより行われる。アルカリ水溶液は通常、カセイソーダ、炭酸ソーダ、カセイカリ、アンモニア水など塗膜中に有する遊離のカルボン酸と中和して水溶性を与えることのできるものが、また、酸水溶液は酢酸、ギ酸、乳酸などが

元素分析値（ $C_{28}H_{32}N_2O_3$ ）

| | C (%) | H (%) | N (%) |
|-----|-------|-------|-------|
| 計算値 | 75.65 | 7.25 | 6.30 |
| 実測値 | 75.59 | 7.21 | 6.32 |

【0046】

【化16】



(A)

【0047】実施例1

合成例1と同様にして得た式(B) (化17)の化合物38部を200部のDMF中で懸濁させ、そこへ、30%NaCN水溶液66部を室温で滴下し、そのまま1時間反応させた後、臭素36部を0～10℃で滴下し、2時間攪拌した。析出物を濾過後、良く水洗し、乾燥後、式(C)

元素分析値（ $C_{25}H_{25}N_3O_3$ ）

| | C (%) | H (%) | N (%) |
|-----|-------|-------|-------|
| 計算値 | 72.27 | 6.06 | 10.11 |
| 実測値 | 72.29 | 6.13 | 10.08 |

【0048】

使用可能である。また、イオン性基をもたない光硬化性樹脂の場合の現像処理は、1,1,1-トリクロロエタン、トリクレン、メチルエチルケトン、塩化メチレン等の溶剤を使って未露光部を溶解することによって行う。現像した後の塗膜は、水洗後、熱風等により乾燥され、導体上に目的とする画像が形成される。また、必要に応じて、エッチングを施し、露出した導体部を除去した後、レジスト膜を除去し、プリント回路板の製造を行うこともできる。本発明の組成物は、フォトリソトをはじめ、平板や凸版用製版材、オフセット印刷用PS板、情報記録材料、レリーフ像作製材料等幅広い用途への応用が可能である。

【0045】

【実施例】以下に、本発明を具体例によって説明するが、これらは例示的なものであり、本発明は、これらに限定されるものではない。実施例中の部は重量部、%は重量%を示す。

合成例1

4-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン 26部、4-ジエチルアミノシナナムアルデヒド 20部とピペリジン2部をエタノール 600ml 中に加え、5時間還流させた。放冷後、濾過、乾燥した。こうして得た反応混合物は、カラムクロマトグラフィーで分離精製し、式(A) (化16)の化合物 37部を得た。式(A)の化合物を分析した結果は次のとおりであった。

・吸収スペクトル；吸収極大〔 λ_{max} 〕485 nm (クロロホルム中)

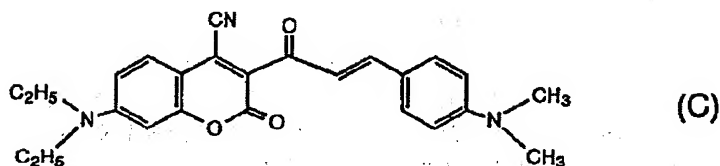
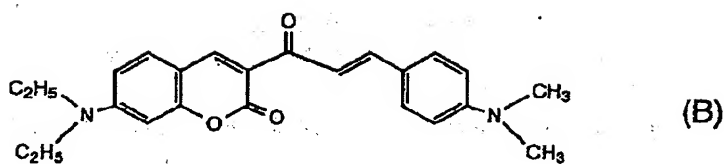
・FDMSスペクトル； $m/z=444$ (M^+)

(化17)の化合物 36部を得た。式(C)の化合物の吸収スペクトル、元素分析の結果は次のとおりであった。

・吸収スペクトル；吸収極大〔 λ_{max} 〕510 nm (クロロホルム中)

・FDMSスペクトル； $m/z=415$ (M^+)

【化17】



【0049】実施例2

実施例1で得た式(C)の化合物14部を、100部のジエチレングリコールモノメチルエーテル中で、98%硫酸21.6部と80℃で、4時間反応させ、放冷後300部の水に排出して中和した。析出した結晶をろ過後、よく水洗し、乾燥後、下記化合物(D) (化18) 10部を得た。

・元素分析値 ($C_{30}H_{36}N_2O_7$)

| | C (%) | H (%) | N (%) |
|-----|-------|-------|-------|
| 計算値 | 67.15 | 6.76 | 5.22 |
| 実測値 | 67.09 | 6.75 | 5.26 |

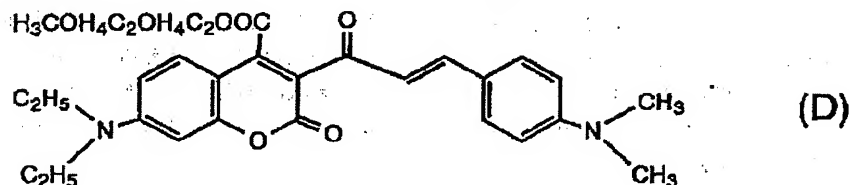
式(D)の化合物の吸収スペクトル、元素分析の結果は次のとおりであった。

・吸収スペクトル；吸収極大 [λ_{max}] 465nm (クロロホルム中)

・FDMSスペクトル； $m/z = 536 (M^+)$

【0050】

【化18】



【0051】実施例3

光硬化性樹脂 (高分子バインダー) として、メチルメタクリレート/メタクリル酸/ヒドロキシフェニルメタクリレート/ベンジルメタクリレート=50/20/10/20の混合物の重合体100部、トリメチロールプロパントリアクリレート55部、重合開始剤として前記式(6a)のチタノセン化合物20部、光増感剤として前記合成例1で得られた各種の3-ケト置換クマリン化合物5部、および、溶媒としてメチルセルソルブ160部を用いて感光液を調製した。この感光液を、乾燥膜圧3.5g/m² となるように、積層銅板上に、スピナーを用いて塗布し、感光層を得た。上記の感光層に、5mJ/cm² 強度のアルゴンレーザーを照射したところ、速やかに樹脂が硬化することが確認された。露光後、炭酸ナトリウムの0.5%水溶液で現像した。得られたパターンは、現像液による膜減りや、未露光部のレジスト残渣のない良好なものであった。キセノンランプおよびYAGレーザーの第2高調波(532nm)の照射によっても、同等の結果を得た。

【0052】実施例4

実施例3における3-ケト置換クマリン化合物として、合成例1で得られた化合物の代わりに、実施例1で得ら

れた化合物を用いた以外は、実施例3と同様にして、感光層を得た。この感光層は、5mJ/cm² 強度のアルゴンレーザーで、速やかに樹脂が硬化することが確認された。また、同様にして得られた感光層について、さらに、2.5mJ/cm² のアルゴンレーザーで露光し、次いで現像したところ、良好なパターンが得られた。

【0053】実施例5

実施例2で得られた化合物を用いて、実施例4と同様にして感光層を得、同様に評価した結果、5mJ/cm² 及び2.5mJ/cm² のアルゴンレーザーにより、良好なパターンが得られた。

実施例6~29

合成例1および実施例1、2と同様にして、表-1 (表1、表2、表3) に示した各種の3-ケト置換クマリン化合物を合成した。これらの化合物を用いて、実施例3~5と同様に評価し、その結果も表-1に示した。5mJ/cm² 及び2.5mJ/cm² のアルゴンレーザーで走査露光し、現像した。得られたパターンの状態を下記のように評価した。

| 露光部 | 未露光部 | 【表1】 |
|------------|------------|------|
| A: 膜減りなし | レジスト残渣なし | |
| B: 膜減り若干あり | 一部レジスト残渣あり | |
| C: 膜減り大 | レジスト残渣あり | |

【0054】

表-1

| 実施例 | 構造式 | λ_{max} | レーザー強度 (mJ/cm^2) | |
|-----|-----|-----------------|---------------------------------------|-----|
| | | | 5 | 2.5 |
| 6 | | 475 | A | A |
| 7 | | 500 | A | A |
| 8 | | 475 | A | A |
| 9 | | 485 | A | B |
| 10 | | 480 | A | A |
| 11 | | 500 | A | A |
| 12 | | 485 | A | A |

【0055】

【表2】

表-1 (つづき)

| 実施例 | 構造式 | λ_{max} | レーザ強度 (mJ/cm^2) | |
|-----|-----|-----------------|--------------------------------------|-----|
| | | | 5 | 2.5 |
| 13 | | 495 | A | B |
| 14 | | 470 | A | A |
| 15 | | 505 | A | A |
| 16 | | 500 | A | A |
| 17 | | 470 | A | A |
| 18 | | 470 | A | A |
| 19 | | 460 | A | B |
| 20 | | 515 | A | A |

【0056】

【表3】

表-1 (つづき)

| 実施例 | 構造式 | λ_{max} | レーザー強度 (mJ/cm ²) | |
|-----|-----|-----------------|---------------------------------|-----|
| | | | 5 | 2.5 |
| 2 1 | | 500 | A | B |
| 2 2 | | 495 | A | A |
| 2 3 | | 485 | A | A |
| 2 4 | | 490 | A | A |
| 2 5 | | 485 | A | A |
| 2 6 | | 480 | A | A |
| 2 7 | | 495 | A | A |
| 2 8 | | 480 | A | A |
| 2 9 | | 510 | A | A |

【0057】

【発明の効果】本発明の一般式(1)で表される3-ケト置換クマリン化合物は、光増感剤として極めて有用性の高い化合物であり、チタノセン化合物と組み合わせることによって、可視光に対して高感度な光重合開始剤組成物を与える。従来、光重合反応を用いた情報記録の分野では、コンピューターによって電子編集された原稿をそのまま直接レーザーを用いて出力し、記録する方式では、感光層の経時安定性が低く、また、感度が低く、溶

解性、保存安定性等に問題があった。しかし、本発明で用いる3-ケト置換クマリン化合物とチタノセン化合物とは、基本樹脂との相溶性がよく、且つ、汎用の塗布溶剤に溶解し、基材上で均一で平滑な塗面を与えることができる。本発明で用いる3-ケト置換クマリン化合物とチタノセン化合物とを含有する光重合開始剤組成物は、488nmおよび514.5nmに安定な発振線をもつアルゴンレーザーや、第二高調波として532nmに輝線をもつYAGレーザー等の汎用可視レーザーに対し

て、非常に高い感度を有するため、この光重合開始剤組成物を用いた本発明の可視光感光樹脂組成物から得られる感光材料は、これらのレーザーにより高速走査露光が

可能である。また、高速走査露光によって得られる画像は、極めて高解像度である。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|----------------|--------|
| C 0 7 D 491/16 | | | C 0 7 D 491/16 | |
| C 0 8 F 2/50 | MDN | | C 0 8 F 2/50 | MDN |
| // G 1 1 B 7/26 | 5 0 1 | 7303-5D | G 1 1 B 7/26 | 5 0 1 |

(72)発明者 詫摩 啓輔
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内